

(7)

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBl. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
19. JANUAR 1956

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 937 893

KLASSE 12 0 GRUPPE 17 01

S 24 774 IV b / 12 0

Marcel-Jean Viard, Bois-Colombes, Seine (Frankreich)
ist als Erfinder genannt worden

Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques
de Saint-Gobain Chauny & Cirey, Paris

Verfahren zur Herstellung neuer Derivate von Glykolestern
der Carbamidsäure

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 13. September 1951 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 28. Juli 1955

Patenterteilung bekanntgemacht am 22. Dezember 1955

Die Priorität der Anmeldungen in Frankreich vom 16. September 1950 und 22. Juni 1951
ist in Anspruch genommen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer Derivate von Glykolestern der Carbamidsäure, d. h. von Stoffen, die im nachfolgenden als »Glykolyurethane« bezeichnet werden sollen. Streng genommen ist das »Urethan« der Äthylester der Carbamidsäure. Im allgemeineren Sinne kann man aber auch die anderen Ester der Carbamidsäure als Urethane bezeichnen. Im nachfolgenden sollen unter »Urethanen« lediglich die verschiedenen Glykolester der Carbamidsäure verstanden werden.

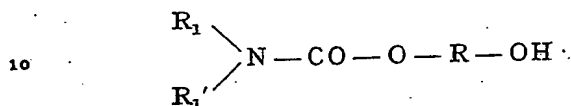
Gemäß der vorliegenden Erfindung werden die neuen Stoffe dadurch hergestellt, daß Mono- oder

Diisocyanate mit am Stickstoff substituierten oder nicht substituierten Glykolestern der Carbamidsäure zur Umsetzung gebracht werden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich eine große Vielzahl von Derivaten von Glykolestern der Carbamidsäure herstellen, wobei nicht nur entsprechend der Art der Ausgangsmaterialien, die miteinander reagieren, sondern auch entsprechend den Arbeitsbedingungen verschiedene Stoffe erhalten werden können, wie sich aus dem Nachfolgenden ergibt. Diese neuen Stoffe sind dabei unmittelbar von wirtschaftlicher Bedeutung, da sie für die Herstellung von Klebstoffen, Lacken usw.

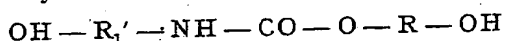
verwendet werden können. Andererseits bilden sie auch Ausgangsmaterialien für organische Synthesen, insbesondere zur Herstellung plastischer Massen.

Die als Ausgangsstoffe angewandten Urethane können bestehen aus:

a) Monourethanen, die von Monoaminen abgeleitet sind und die allgemeine Formel

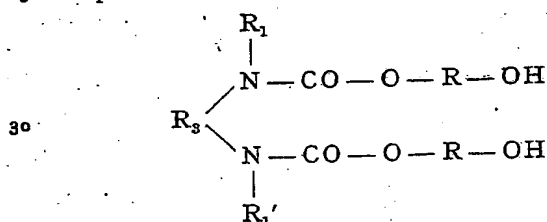


besitzen, bei der R_1 und R_1' aliphatische, cyclische oder heterocyclische Kohlenwasserstoffradikale oder Wasserstoffatome sein können, während R ein zweiwertiges aliphatisches Radikal darstellt. Die Radikale R_1 und R_1' können ebenso gut auch substituierte Radikale sein. Insbesondere kann eines oder beide Radikale eine Hydroxylgruppe, wie beispielsweise bei den Alkylolurethanen

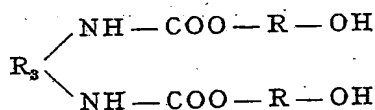


besitzen.

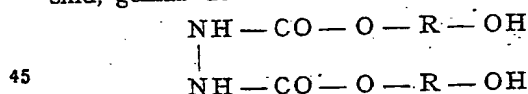
b) Diurethanen, die von Diaminen abgeleitet sind, entsprechend der Formel



35 oder



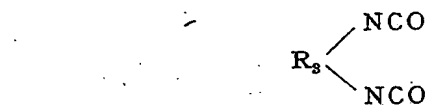
oder auch Diurethanen, die von Hydrazin abgeleitet sind, gemäß der Formel



Als Isocyanate sind verwendbar:

a) Monoisocyanate $R_2 - N = C = O$, bei denen R_2 irgendein einwertiges, meist aromatisches Radikal ist,

b), die Isocyanate der allgemeinen Formel



bei denen R_3 irgendein zweiwertiges, aliphatisches Radikal darstellt,

c) allgemeine Polyisocyanate der Formel $R_n(NCO)_n$, wobei R_n ein n -wertiges Radikal darstellt.

Die Arbeitsbedingungen haben einen großen Einfluß auf die Art des erhaltenen Stoffes. Man kann grundsätzlich die folgenden Bedingungen variieren:

a) das Mengenverhältnis der verwendeten Ausgangs-

stoffe, b) die Umsetzungstemperatur, daneben auch andere Faktoren, wie c) das Mittel, in dem die Umsetzung stattfindet (mit oder ohne Lösungsmittel), d) die Dauer der Erwärmung.

Meist ist das Ergebnis eine neue Verbindung, die durch das Auftreten mindestens einer Gruppierung $NH - CO - O - R - O - CO - NH$ in ihrem Molekül gekennzeichnet ist, wobei eines der Wasserstoffatome unter Umständen durch ein beliebiges Radikal ersetzt sein kann.

Es sei bemerkt, daß die neuen Verbindungen als Diurethane aufgefaßt werden können. Sie unterscheiden sich jedoch von den obenerwähnten Diurethanen, die als Ausgangsstoffe verwendet werden, durch die Tatsache, daß hier die beiden Urethan-Funktionen $NH - CO - O$ am gleichen Radikal R , das vom Glykol herrührt, gebunden sind, während bei den Diglykol-urethanen, die als Ausgangsstoffe dienen, die Funktionen $NH - CO - O$ an zwei getrennte Radikale R gebunden sind.

Um die beiden wesentlich verschiedenen Verbindungen zu unterscheiden, wird für die Ausgangsstoffe der Ausdruck »Diurethan« beibehalten, während für die neuen Stoffe gemäß der Erfindung der Ausdruck »Polyurethan« verwendet wird, um so mehr, als diese mehrere Gruppen $NH - CO - O - R - O - CO - NH$ enthalten können.

Im vorstehenden war das vom Glykol herrührende Radikal mit R bezeichnet. Dies kann ein beliebiges zweiwertiges, aliphatisches Radikal sein. Das einfachste ist $CH_2 - CH_2$, das dem Äthylenglykol entspricht. Jedoch ist die Erfindung nicht auf Derivate der Äthylenglykolester der Carbaminsäure beschränkt. Von anderen Glykolen abgeleitete Urethane sind ebenso zur Verwendung beim erfindungsgemäßen Verfahren geeignet. Dies trifft insbesondere für den 1,2-Propylenglykolester der Carbaminsäure zu, bei dem das Radikal R dementsprechend $-CH_2 - CH - (CH_3) -$ ist.

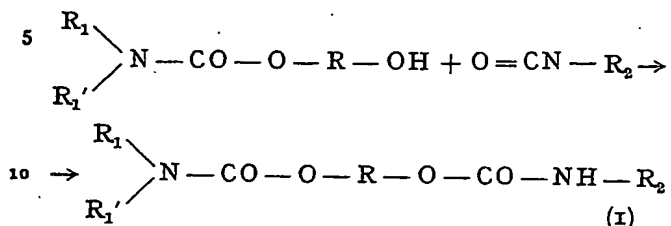
Die für die Erfindung kennzeichnenden Umsetzungen sind einfach durch Erwärmung, mit oder ohne Lösungsmittel, durchführbar, wobei die relativen Mengen der Ausgangsstoffe so gewählt werden, daß der gewünschte Stoff entsteht. Das Ende der Umsetzung ist durch das Verschwinden des charakteristischen Geruchs der Isocyanate oder der Polyisocyanate zu erkennen. In bestimmten Fällen ist die Umsetzung stark exothermisch, so daß man kühlen muß. In anderen Fällen ist eine Wärmezuführung von außen erforderlich. Bei Verwendung von Isocyanaten ist es vorteilhaft, unterhalb von 100° zu arbeiten, um die Polymerisation der Isocyanate zu vermeiden. Dagegen ist bei Verwendung von Polyisocyanaten eine solche Polymerisation nicht zu befürchten, so daß die Umsetzungen bei höheren Temperaturen, über 100° , durchgeführt werden können.

Im folgenden werden die verschiedenen Arten der Umsetzungen von Isocyanaten und Polyisocyanaten mit Urethanen gemäß der Erfindung beschrieben.

A.

Verwendet man als Ausgangsstoff einwertige Urethane und einwertige Isocyanate in äquimolekularem

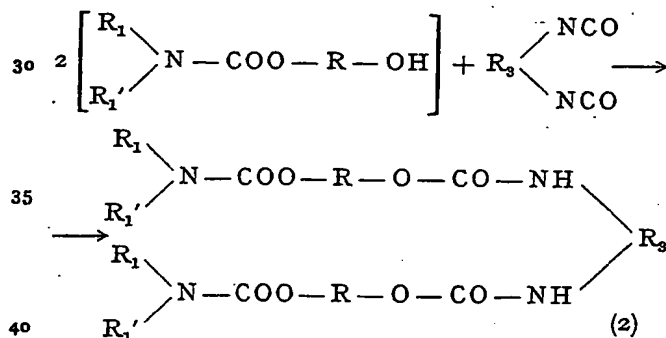
Verhältnis und läßt die Umsetzung unterhalb 100° verlaufen, so erhält man ein Polyurethan der folgenden Formel:



Die Umsetzung bleibt die gleiche, wenn R₁ oder R₁' durch Wasserstoff ersetzt werden, d. h. die Umsetzung sich nur auf die OH-Gruppe des Urethans erstreckt. Sie erfaßt selbst bei Isocyanatüberschuß nicht die Gruppe NH₂ oder NHR₁, die evtl. vorhanden ist.

B.

Bei Verwendung von Monourethanen und Polyisocyanaten als Ausgangsstoffe verhält es sich ebenso; man muß jedoch in diesem Fall so viele Moleküle Monourethan vorsehen, wie Isocyanatgruppen vorhanden sind. Beispielsweise verwendet man bei Diisocyanaten 2 Moleküle Monourethan für je 1 Molekül Diisocyanat und erhält so die nachstehende Umsetzung:



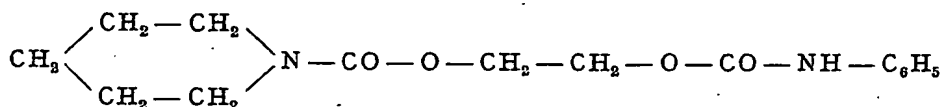
Die so erhaltenen Polyurethane treten in Form von farblosen und geruchfreien Kristallen auf, die in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte wenig löslich und in der Wärme löslich sind.

Nachstehend werden einige Beispiele für die Herstellung dieser beiden ersten Polyurethan-Arten gegeben, wobei jeweils für Äthylenglykol die Abkürzung »ÄG« verwendet ist.

Beispiel 1

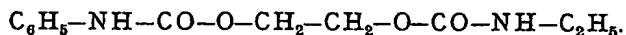
Man erwärmt im Wasserbad zwischen 80 und 90° eine Mischung aus 135 g (1 Mol) ÄG-N-Äthylurethan und 120 g (1 Mol) Phenylisocyanat.

Man beendet die Umsetzung nach 7 bis 8 Stunden, sobald der charakteristische Geruch des Isocyanats verschwunden ist.



Die Ausbeute ist 94 %.

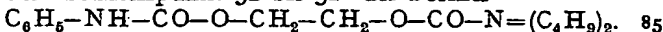
Nach dem Abkühlen liegt eine feste und harte Masse vor, die aus Alkohol umkristallisiert wird. Man erhält so 250 g eines farb- und geruchlosen kristallinen Stoffes mit dem Schmelzpunkt 99° und der Formel



Beispiel 2

Man behandelt unter den gleichen Bedingungen wie oben bei 90° eine Mischung aus 217 g (1 Mol) ÄG-N-Dibutylurethan und 120 g (1 Mol) Phenylisocyanat.

Die Umsetzung ist nach 8stündiger Erwärmung beendet. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt in Benzin in der Wärme gelöst. Man trennt einen unlöslichen Teil mit einem Gewicht von 20 g ab, der bei 240° unter Zersetzung schmilzt und dabei einen starken Geruch nach Isocyanat ergibt. Dieser Stoff stellt ein Polymerisationsprodukt des Isocyanats dar. Man erhält beim Abkühlen und darauffolgenden Umkristallisieren aus Benzol 293 g eines Stoffes mit dem Schmelzpunkt 51 bis 52° der Formel



Beispiel 3

Man mischt in einem Kolben 105 g (1 Mol) ÄG-Urethan, 120 g (1 Mol) Phenylisocyanat, 500 g Aceton (Lösungsmittel).

Die so erhaltene klare Flüssigkeit wird für etwa 12 Stunden bei einer Temperatur von etwa 15° stehen gelassen, bis der charakteristische Geruch des Phenylisocyanats verschwunden ist. Im Kolben bilden sich weiße Kristalle von Diphenylharnstoff (Carbanilid), die man durch Filtrieren abtrennt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird dann zur Abtreibung des Acetons destilliert und der Rückstand durch Kristallisieren in Alkohol gereinigt. Man erhält so 190 bis 195 g weiße Kristalle, die aus einem Polyurethan der Formel



bestehen, dessen Schmelzpunkt bei 115 bis 116° liegt.

Die Ausbeute beträgt 85 bis 87 % der theoretischen. Dieses Polyurethan ist in Alkohol und Benzol löslich und in Wasser unlöslich.

Beispiel 4

Man mischt unter kräftiger Kühlung 173 g (1 Mol) ÄG-N-Piperidylurethan, 119 g (1 Mol) Phenylisocyanat.

Die Mischung wird für 5 bis 6 Stunden auf einer Temperatur von 50° gehalten.

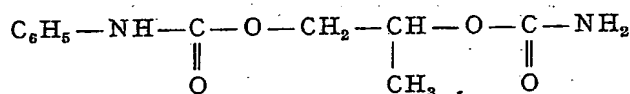
Man erhält beim Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus Alkohol 275 g einer festen weißen Masse, die bei 89° schmilzt, in Wasser unlöslich und in Alkohol löslich ist und aus dem Polyurethan der nachstehenden Formel besteht:

Beispiel 5

In einen Kolben mit kräftiger Rührvorrichtung gibt man 119 g (1 Mol) 1,2-Propylenglykolester der Carbamidsäure, 119 g (1 Mol) Phenylisocyanat.

Die Temperatur der Mischung erhöht sich von selbst bis auf 40°, während die anfänglich aus zwei getrennten Phasen bestehende Mischung homogen wird. Man hält die Temperatur für 8 bis 9 Stunden bei 40°.

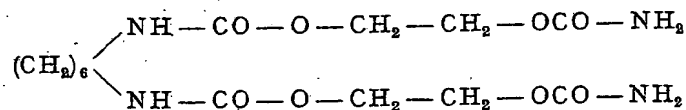
Man erhält dann eine feste weiße Masse, die in Wasser unlöslich und in der Wärme in Alkohol und Benzol leicht löslich ist. Beim Umkristallisieren in der 1½fachen Gewichtsmenge Benzol erhält man 220 g einer festen weißen, bei 98° schmelzenden Masse, die aus dem Polyurethan der nachstehenden Formel besteht:



Die Ausbeute liegt bei 92% der theoretischen.

Beispiel 6

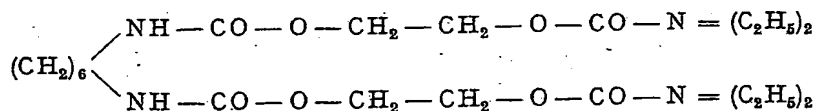
Man gibt langsam 119 g (1 Mol) Phenylisocyanat und 147 g N-Äthyl-(1,2-propylenglykol-)urethan in einen Kolben. Die beiden Stoffe sind vollständig in-



Beispiel 8

Man mischt 169 g (1 Mol) ÄG-N-Diäthylurethan, 84 g (½ Mol) Hexamethyldiisocyanat.

Man erwärmt die Mischung für 6 bis 8 Stunden auf

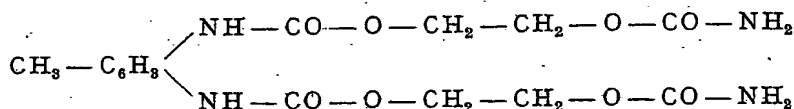


dar.

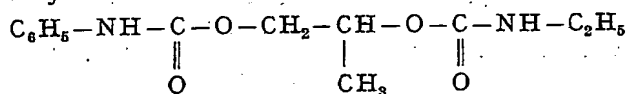
Beispiel 9

Man arbeitet wie im Beispiel 8, jedoch mit 217 g (1 Mol) ÄG-N-Dibutylurethan, 84 g (½ Mol) Hexamethyldiisocyanat.

Das erhaltene Polyurethan schmilzt bei 30° und ist in Alkohol, Benzol, Dioxan und Dichloräthan in der Kälte löslich und in Wasser unlöslich. Auf Grund seiner Löslichkeit in diesen verschiedenen Lösungsmitteln ist die Reinigung durch Kristallisation schwieriger als die des Polyurethans gemäß Beispiel 8.



einander löslich. Die Temperatur erhöht sich von selbst auf 40°, und man hält diese für 10 bis 12 Stunden aufrecht. Man erhält dann eine leicht gelbliche, viskose Masse, die sich langsam in einen festen, in Alkohol und Benzol leichtlöslichen Stoff umbildet. Nach Reinigung durch Kristallisation in Benzol erhält man 335 g weißer, bei 70° schmelzender Kristalle, die aus dem Polyurethan der Formel



bestehen. Die Ausbeute beträgt 88% der theoretischen.

Beispiel 7

Man mischt in einem Kolben 105 g (1 Mol) ÄG-Urethan, 84 g (½ Mol) Hexamethyldiisocyanat, 200 g Aceton (Lösungsmittel).

Man hält die Mischung auf 30 bis 35° und erhält eine homogene Flüssigkeit, die man für etwa 12 Stunden auf dieser Temperatur beläßt.

Man treibt dann das Aceton durch Destillation ab. Der Rückstand wird durch Kristallisation in Alkohol gereinigt. Man erhält so 174 g eines Stoffes, der bei 138° schmilzt und aus dem Polyurethan der nachstehenden Formel besteht:

100°. Nach dem Abkühlen erhält man eine kristalline Masse, die durch Kristallisation in Alkohol gereinigt wird. Der gereinigte Stoff stellt 230 g eines bei 74° schmelzenden Polyurethans der Formel

Beispiel 10

Man mischt unter Umrühren 105 g (1 Mol) ÄG-Urethan, 87 g (½ Mol) Toluyldiisocyanat und beheizt die Mischung im Wasserbad. Bei 45° setzt die Reaktion ein, und die Temperatur erreicht schnell 70°, selbst wenn man die Heizung abgestellt hat. Nachdem die Temperatur auf 50° zurückgegangen ist, heizt man von neuem und hält für 5 bis 6 Stunden die Mischung auf 65 bis 70°.

Nachdem die so erhaltene Masse in Alkohol umkristallisiert ist, ergeben sich 269 g eines bei 103 bis 104° schmelzenden Stoffes der Formel

125

Dieser Stoff ist in der Kälte in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform wenig oder gar nicht löslich, in heißem Alkohol dagegen löslich.

Beispiel 11

Man bildet eine Mischung aus 105 g (1 Mol) ÄG-Urethan in 250 g Aceton und gibt langsam zu dieser Lösung unter Beobachtung der Temperatur, die 20° nicht übersteigen darf, 87 g (1/2 Mol) Toluylendiisocyanat.

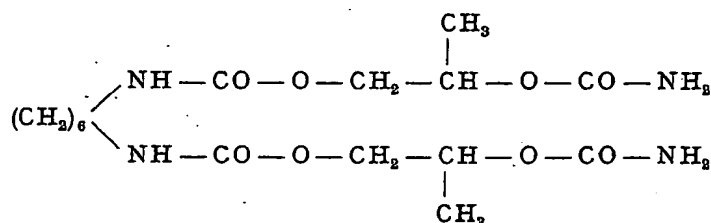
Man läßt die Mischung für 2 bis 3 Tage bei normaler Temperatur stehen und erhält einen Stoff mit dem Aussehen eines weißen Gelees. Nach dem Abscheiden des Acetons durch Destillation erhält man 350 g rohes Polyurethan, das bei 100 bis 110° schmilzt und weniger rein ist als im vorhergehenden Beispiel.

Beispiel 12

Man gibt in einen Kolben 119 g (1 Mol) 1, 2-Propylenglykol-urethan und 84 g (1/2 Mol) Hexamethylen-diisocyanat.

Man erhält eine heterogene Mischung, die im Wasserbad auf 95° erhitzt wird. Nach 1 1/2 Stunden wird die Mischung homogen. Dann scheiden sich Kristalle ab, deren Menge mit der Dauer der Erwärmung wächst. Man beendet den Vorgang nach 7- bis 8stündigem Erwärmen und erhält nach dem Abkühlen eine weiße und feste Masse, die durch Kristallisation in Alkohol gereinigt wird.

Es ergeben sich so, mit einer Ausbeute von 96%, 195 g eines weißen Stoffes, der bei 116° schmilzt und ein Polyurethan der nachstehenden Formel ist:

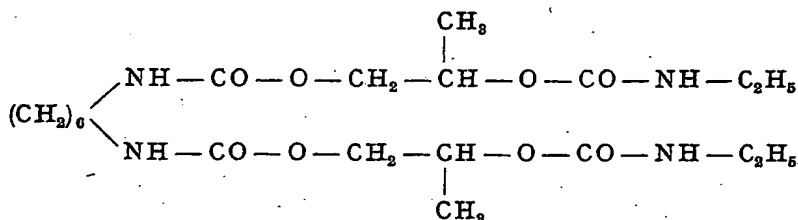


Beispiel 13

Man löst 147 g (1 Mol) N-Äthyl-1, 2-propylenglykol-urethan in 300 g Benzol und gibt 84 g (1/2 Mol) Hexamethylen-diisocyanat zu.

Man erwärmt die Mischung für etwa 15 Stunden auf

60 bis 65°. Es ergibt sich so eine Masse, die Kristalle in Suspension enthält. Man scheidet diese Kristalle ab, die Benzollösung wird dann eingedampft, und man erhält 220 g Kristalle, die bei 94° schmelzen und aus dem Polyurethan der nachstehenden Formel bestehen:

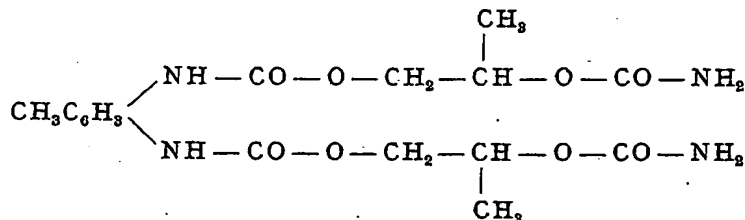


Beispiel 14

Man mischt unter Umrühren 119 g (1 Mol) 1, 2-Propylenglykol-urethan und 87 g (1/2 Mol) Toluylendiisocyanat.

Die Umsetzung ist stark exothermisch; zur Einhaltung einer Temperatur von ungefähr 35° muß gekühlt werden. Man hält die reagierende Mischung

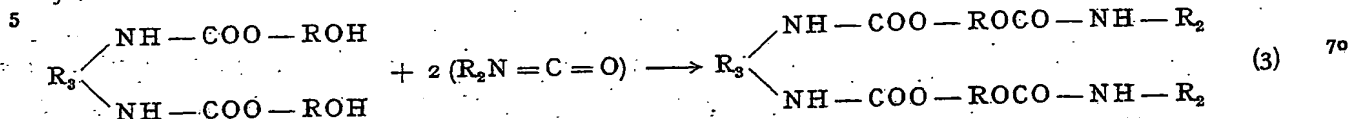
dann für 7 bis 8 Stunden auf dieser Temperatur, indem man schwach heizt. Sobald die exothermische Reaktion beendet ist, erhält man eine feste weiße Masse, die von einer Benzolphase überschichtet ist. Die weiße Masse wird durch Kristallisation in Alkohol gereinigt; man erhält so 180 g eines bei 75° schmelzenden Stoffes, der aus dem Polyurethan der nachstehenden Formel besteht:



C.

Die vorstehenden Beispiele beziehen sich auf die Einwirkung von Monourethanen auf Mono- und Diisocyanate.

Geht man bei der Herstellung der Polyurethane von Alkylendiurethanen aus, so ergibt sich die nachstehende Umsetzung:



Man verwendet also 2 Moleküle Monoisocyanat auf 1 Molekül Diurethan.

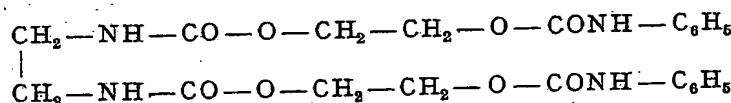
Nachstehend werden einige Umsetzungsbeispiele für Alkylendiurethane (oder andere von Diaminen abgeleitete Urethane) mit Monoisocyanaten gegeben.

Beispiel 15

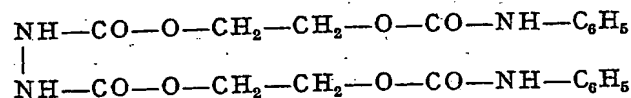
Man löst in der Wärme 59 g (0,25 Mol) ÄG-N, N'-Äthylendiurethan in 500 g Aceton und führt in die

Mischung bei 50° 59,5 g (1/2 Mol) Phenylisocyanat ein.

Nach 8 Stunden Erwärmung auf den Siedepunkt des Acetons läßt man abkühlen. Es scheidet sich ein weißer Stoff ab, den man durch Abnutschen isoliert. Nach Umkristallisieren in Dioxan erhält man 78 g eines weißen Stoffes, der bei 179 bis 180° schmilzt und die nachstehende Formel besitzt:



Unter Berücksichtigung des Äthylendiurethans, das man aus der Mutterlauge erhält, ist die Ausbeute 94% des umgesetzten Äthylendiurethans.



Beispiel 16

In einen mit einer Rührvorrichtung versehenen Kolben führt man ein: 89 g (1/2 Mol) ÄG-Hydrazindiurethan, 200 g Tetrahydrofuran, 120 g (1 Mol) Phenylisocyanat.

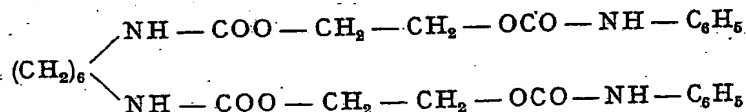
Die Mischung wird für 24 Stunden bei normaler Temperatur stengelassen. Dann erhält man eine teigige Masse, die man nicht mehr rühren kann. Nachdem das Tetrahydrofuran durch Destillation abgetrennt ist, erhält man eine feste Masse, die man mit Wasser auswäscht, um das nicht umgesetzte Urethan zu lösen. Der Rückstand wird in der zehnfachen Gewichtsmenge Alkohol gelöst. Dann werden durch fraktionierte Kristallisation 20 g Diphenylharnstoff und danach 150 g eines bei 233° schmelzenden Stoffes mit der nachstehenden Zusammensetzung abgetrennt:

Die Ausbeute ist 83%, unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Hydrazindiurethans.

Beispiel 17

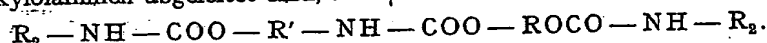
Man erwärmt im Wasserbad eine Mischung von 46 g (1/2 Mol) ÄG-N, N'-Hexamethyliurethan und 119 g (1 Mol) Phenylisocyanat.

Sobald die Masse eine Temperatur von 83° erreicht, setzt die Reaktion ein, wobei sich die Temperatur schnell auf 135° erhöht, auch wenn die Heizung abgestellt wird. Dann sinkt die Temperatur, sowie der viskose Stoff sich mehr und mehr in eine feste Masse umwandelt. Die Umsetzung wird durch Erwärmung des Produktes für 5 bis 6 Stunden auf 100° vollendet. Man erhält dann einen gelben, sehr harten Stoff, der aus Dioxan umkristallisiert wird. Es ergeben sich 230 g eines weißen, kristallinen Stoffes, der bei 148° schmilzt und die nachstehende Konstitution besitzt:



D.

Durch Einwirkung von Isocyanaten auf Monourethane, die von Alkylolaminen abgeleitet sind, insbesondere auf Äthanolurethan, erhält man die Polyurethane der nachstehenden allgemeinen Formel:



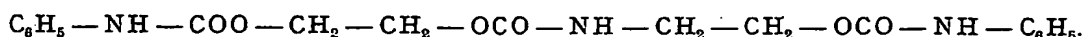
Die Umsetzung erfordert 2 Isocyanat-Moleküle für 1 Molekül Alkylolurethan, da sich bei dieser Reaktion je 1 Molekül Isocyanat mit den freien OH-Gruppen des Alkylolurethans umsetzt.

Das nachstehende Beispiel bezieht sich auf einen besonderen Fall, bei dem das verwendete Urethan das Äthanol-glykol-urethan ist.

Beispiel 18

Man gibt in einen Kolben unter kräftigem Umrühren 149 g (1 Mol) ÄG-N-Äthanolurethan und 238 g (2 Mol) Phenylisocyanat.

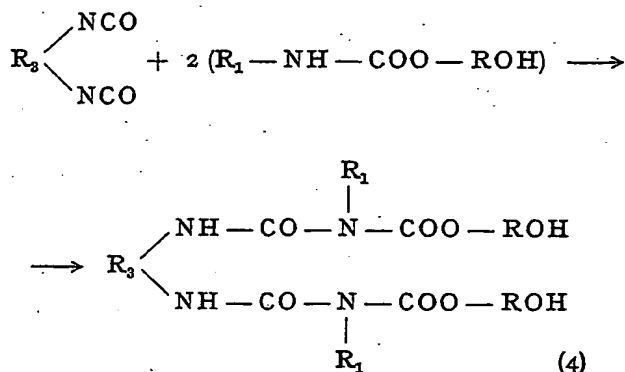
Die Temperatur erhöht sich von selbst auf 30°, die man durch Beheizung für 6 bis 8 Stunden aufrecht erhält. Dann erwärmt man für 6 Stunden auf 90°.



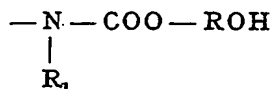
E.

Im Abschnitt B ist die Umsetzung von 2 Molekülen Monourethan mit 1 Molekül Diisocyanat bei einer unter 100° liegenden Temperatur beschrieben. Es wurde jedoch gefunden, daß, wenn man die gleichen Ausgangsstoffe in den gleichen Anteilen bei einer höheren Temperatur reagieren läßt, und zwar über 100°, sich immer die im Abschnitt B angegebene Umsetzung ergibt; man findet jedoch gleichzeitig eine abweichende Reaktion, die zu Diallophanaten führt. Das Auftreten dieser Diallophanate erklärt sich dadurch, daß die Umsetzung über 100° nicht nur die OH-Gruppen des Urethans, sondern auch die NH_2 - oder NHR_1 -Gruppen erfaßt.

Diese Umsetzung erfolgt in folgender Weise:



Diese Diallophanate können als spezielle Diurethane aufgefaßt werden, da sie zwei Urethangruppen enthalten:

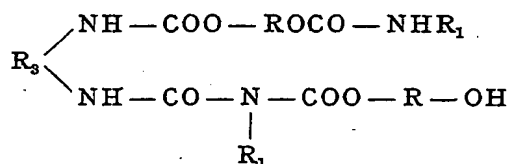


Die Umsetzungsformel (4) gilt insbesondere, wenn die reagierende Mischung schnell auf eine hohe Tem-

Der erhaltene Stoff besteht aus einer weißen Masse, die man aus einer Mischung von 75 Teilen Dioxan und 325 Teilen Wasser umkristallisiert. Man erhält 230 g eines kristallisierten Stoffes, der bei 152 bis 153° schmilzt, in Wasser unlöslich und sowohl in der Wärme als auch in der Kälte in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Dioxan, schwach löslich ist. Seine Konstitution ist wie folgt:

peratur gebracht wird oder wenn man von besonderen Stoffen, wie Urethanen mit einer NHR -Gruppe, ausgeht.

Es wurde gefunden, daß, wenn man die Umsetzung bei niedriger Temperatur beginnt und bei erhöhter Temperatur in der Weise fortsetzt, daß sich zuerst ein Polyurethan nach der Umsetzungsgleichung (2) bildet und danach ein Diallophanat nach der Formel (4), sich eine Mischung aus Polyurethan und Diallophanat oder eine einheitliche Verbindung ergibt, die zugleich eine Polyurethan- und eine Allophanatgruppe besitzt, gemäß der Formel

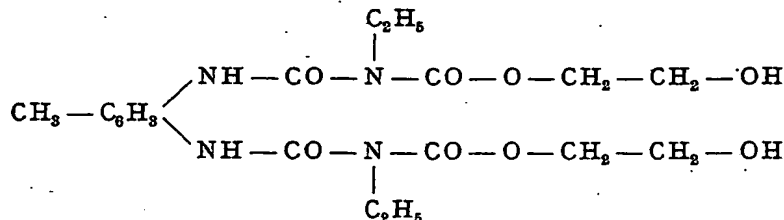


Arbeitet man bei 30 bis 35° in einer Lösung von Aceton oder Benzol, so ergibt das N-Äthyl-äthylenglykol-urethan mit einer NHR -Gruppe vorzugsweise die oben angegebene Umsetzung (4), während bei gleicher Temperatur das Äthylenglykol-urethan mit einer NHR -Gruppe ausschließlich das im Beispiel 7 angegebene Polyurethan ergibt.

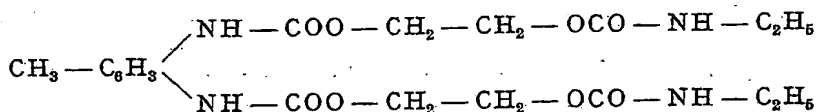
Beispiel 19

Man mischt bei normaler Temperatur 133 g (1 Mol) ÄG-N-Äthylurethan und 96 g ($1/2$ Mol) Toluylendiisocyanat.

Die Umsetzung setzt von selbst ein, wobei sich die Temperatur auf 58° erhöht und dann wieder abfällt. Man läßt die Mischung für 12 bis 15 Stunden stehen und bringt sie danach in einer neuen Stufe für 5 Stunden auf 100°. Man erhält dann einen festen Stoff, der durch Kristallisation im Sechsfachen seines Gewichts Alkohol gereinigt wird. Bei einer ersten Kristallisation erhält man 70 g eines bei 165° schmelzenden Stoffes, der aus dem Diallophanat der nachstehenden Formel besteht:



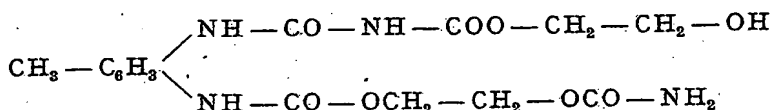
Die Mutterlange ergibt nach Kondensation 140 g eines kristallisierten Stoffes, der bei 103° schmilzt und das Polyurethan nachstehender Konstitution ist:



Beispiel 20

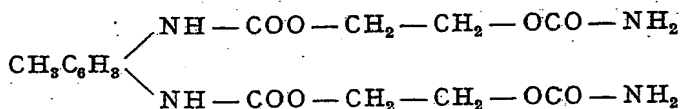
Man schüttet langsam 105 g (1 Mol) ÄG-Urethan in 87 g (1/2 Mol) Toluyldiisocyanat, das auf 100° gehalten wird. Infolge der Reaktionswärme erhöht sich die Temperatur von selbst auf 112°. Nach Beruhigung der Umsetzung hält man die Masse wiederum für

5 bis 6 Stunden auf 100°. Man erhält dann eine kristalline, feste Masse, die man durch Kristallisation in dem Sechsfachen ihres Gewichts Alkohol bei 50° reinigt. Es ergeben sich dann 175 g eines bei 118° schmelzenden Stoffes, der das gemischte Allophanat-Polyurethan der nachstehenden Formel darstellt:



Dieser Stoff ist in der Kälte in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig, in der Wärme jedoch in Wasser, Alkohol und Dioxan löslich. Im Laufe der Reinigung

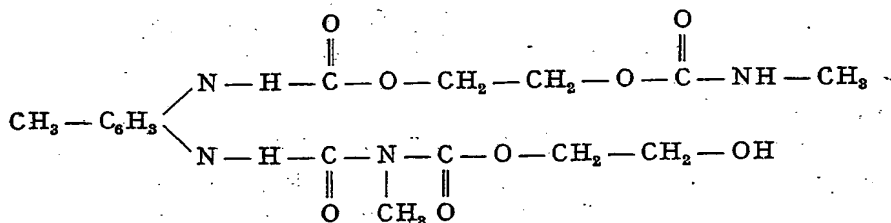
durch Kristallisation fängt man gleichzeitig 12 g Polyurethan der nachstehenden Formel ab:



Beispiel 21

Man führt langsam 119 g (1 Mol) ÄG-N-Methylurethan in 87 g (1/2 Mol) Toluyldiisocyanat ein, das auf 100° gehalten wird, wobei man vermeidet, daß die Temperatur 105° überschreitet.

Nach Beendigung der Einführung hält man die Masse für etwa 12 Stunden auf 100°. Nach dem Abkühlen erhält man eine feste Masse, die man durch Kristallisation in Dioxan reinigt. Es ergeben sich 190 g eines bei 140° schmelzenden Stoffes, der das Polyurethan-Allophanat der nachstehenden Formel darstellt:



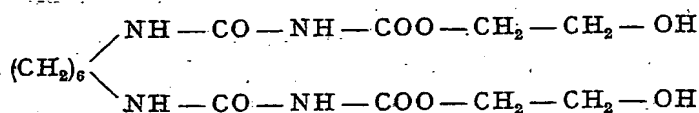
Beispiel 22

Man erwärmt unter Umrühren in einem Kolben 105 g (1 Mol) ÄG-Urethan und 84 g (1/2 Mol) Hexamethyldiisocyanat.

Die Mischung wird homogen, sobald die Temperatur 75° erreicht hat. Bei höherer Temperatur setzt eine stark exothermische Umsetzung ein. Man kann die Heizung abstellen; die Temperatur erhöht sich von selbst schnell bis auf 150°. Dann sinkt die Temperatur

ab; sobald sie 130° erreicht hat, beginnen sich Kristalle zu bilden.

Um die Reaktion zu vollenden, hält man dann die Masse für 2 bis 3 Stunden auf 125°. Nach dem Abkühlen erhält man einen kristallinen Stoff, der durch Umkristallisation im Vierfachen seines Gewichts einer Mischung aus Wasser und Dioxan, zu gleichen Teilen, gereinigt wird. Es bilden sich so 172 g eines bei 152° schmelzenden Stoffes, der das Diallophanat der nachstehenden Formel darstellt:

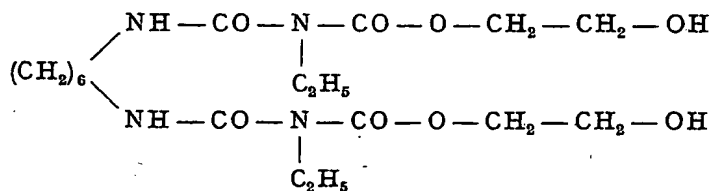


Beispiel 23

Man erwärmt im Wasserbad unter starkem Umrühren 133 g (1 Mol) ÄG-N-Äthylurethan und 83 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Hexamethyldiisocyanat.

Die anfänglich flüssige Mischung dickt sich langsam

ein; nach 7 Stunden Erwärmung auf 95° bildet sie sich in eine feste Masse um, die durch Kristallisation aus 750 cm³ Alkohol gereinigt wird. Man erhält 205 g eines bei 142° schmelzenden Stoffes, der ein Diallophanat der nachstehenden Formel darstellt:



F.

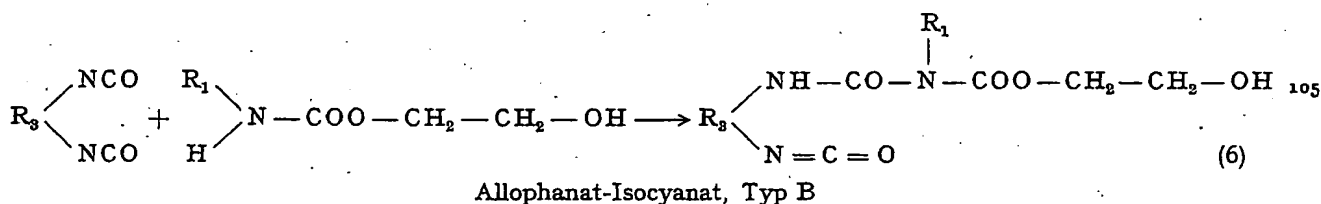
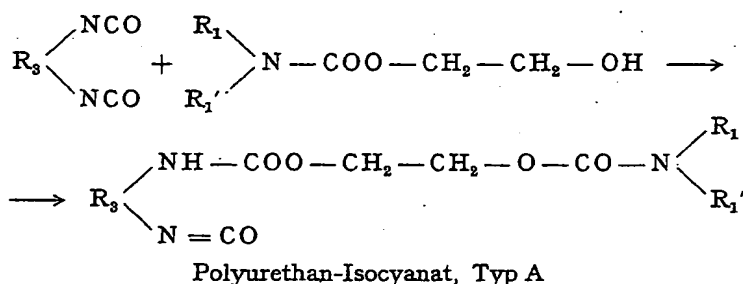
In den vorstehenden Reaktionen, die sich auf die Einwirkung von Diisocyanat auf Monourethan beziehen (B und E), wurden 2 Moleküle Monourethan auf je 1 Molekül Diisocyanat verwendet.

Es wurde jedoch gefunden, daß es in gleicher Weise möglich ist, Diisocyanat auf Monourethan in anderen Mengenverhältnissen einwirken zu lassen, indem man

lediglich 1 Molekül Monourethan je Molekül Diisocyanat vorsieht.

Je nach der Arbeitstemperatur und den verwendeten Ausgangsstoffen erhält man verschiedene Arten von Derivaten:

1. Bei niedriger Arbeitstemperatur, im allgemeinen unter 100°, bilden sich Verbindungen mit gemischten Polyurethan-Isocyanat- oder Allophanat-Isocyanat-Gruppen gemäß den nachstehenden Umsetzungsgleichungen:



Diese Umsetzungen können in einem wasserfreien Lösungsmittel, wie Aceton, Tetrahydrofuran oder Benzol, bei niedriger Temperatur von beispielsweise 30° oder ohne Lösungsmittel bei ein wenig höherer Temperatur, sofern sie sehr schnell vor sich gehen, erfolgen. Es ist erforderlich, jede Spur Wasser aus der reagierenden Mischung abzuscheiden, da das Wasser mit der NCO-Funktion reagieren und eine Harnstoffbindung zwischen 2 Molekülen der nach den oben angegebenen Gleichungen gebildeten Derivate erzeugen kann.

Die doppelt substituierten Urethane, wie die im ersten Glied der Umsetzungsgleichung (5) dargestellten, können offenbar die Umsetzung (6) nicht ergeben, da

sie keinen freien Wasserstoff am Stickstoff der Urethan-Gruppe besitzen. Die nicht oder einfach substituierten Urethane können ohne Unterschied die Umsetzungen (5) oder (6) ergeben. Es wurde jedoch festgestellt, daß die am Stickstoff einfach substituierten Urethane vorzugsweise die Umsetzung (6) ergeben.

Die gemäß den Umsetzungsgleichungen (5) und (6) gebildeten Derivate sind bei normaler Temperatur stabil.

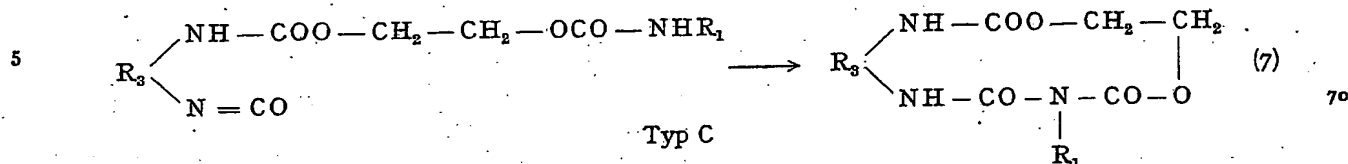
Die Derivate des Typs A, bei denen R₁ und R₁' organische Radikale sind, sind gegenüber Wärmeeinwirkung bis 150 bis 200° sehr stabil.

Die Derivate des Typs A, bei denen R₁ und/oder R₁' Wasserstoff sind, bilden ebenso wie die Derivate

des Typs B unter Wärmeeinwirkung Ringe. Beispielsweise geben Derivate des Typs A, bei denen R_1 aus

Wasserstoff besteht, durch Erwärmung auf ungefähr 100° die nachstehende Umsetzung:

65



die dementsprechend zu einem cyclischen Derivat mit einer Urethan-Allophanatgruppe (Typ C) führt, das auch ein Polyurethan darstellt.

In gleicher Weise unterliegen die Derivate des Typs B der Ringbildung bei dieser Temperatur. Es ist zu bemerken, daß das Ergebnis der Ringbildung das gleiche ist, wenn man von Derivaten des Typs A oder des Typs B ausgeht, wie die oben gegebenen Formeln dies voraussehen lassen.

2. Führt man die Umsetzung (5) oder (6) bei höherer Temperatur durch, so kann die Ringbildung selbst während der Umsetzung eintreten. Man erhält dann eine Mischung aus Derivaten des Typs A oder B mit dem cyclischen Produkt oder sogar dieses allein. Diese Erscheinung tritt bei einfach substituierten Glykourethanen, wenn man sie mit Toluylendiisocyanat umsetzt, so leicht ein, daß man das cyclische Derivat unmittelbar bei einer Arbeitstemperatur von unter 100° erhalten kann.

Man sieht aus dem Vorstehenden, daß man sowohl Polyurethan des Typs A oder des Typs C (nach Ringbildung) oder auch Derivate des Typs B erhalten kann, die nach der Ringbildung sich selbst in Stoffe des

Typs C umbilden. Nachstehend werden einige Beispiele der Herstellung neuer Polyurethane gegeben.

75

Beispiel 24

Man mischt bei gewöhnlicher Temperatur 105 g (1 Mol) ÄG-Urethan, 174 g (1 Mol) Toluylendiisocyanat.

Man erwärmt die Mischung auf eine Temperatur von 60°, bei der eine exothermische Umsetzung einsetzt. Dann wird die Heizung abgestellt und die Temperatur bis auf 80 bis 90° steigen gelassen, wobei man in der Weise kühlt, daß die Temperatur diese Grenze nicht überschreitet. Nachdem sich die Umsetzung beruhigt hat, wird weiter geheizt und die reagierende Masse für 4 Stunden auf etwa 80° gehalten. Man gewinnt dann eine spröde Masse, die pulverisiert und mit Äther ausgewaschen wird, um die Spuren nicht umgesetzter Stoffe abzuschneiden.

Man erhält dann 170 g einer bei 122 bis 123° schmelzenden Masse. Erwärmt man diese bei 123° schmelzende Masse über ihren Schmelzpunkt, so schmilzt sie zunächst und verfestigt sich dann, um bei 174 bis 175° erneut zu schmelzen. Diese Erscheinung rührt daher, daß das bei 123° schmelzende Produkt aus dem Polyurethan-Isocyanat der Formel

80

85

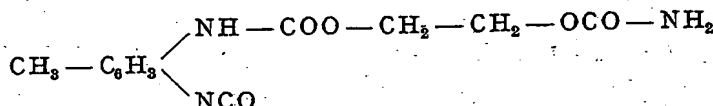
90

95

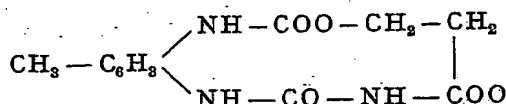
100

105

110



besteht. Unter Wärmeeinwirkung bei etwa 100° kann dieser Stoff, wie wir bereits gesehen haben, einen Ring bilden und dann eine Verbindung der Formel



ergeben. Diese letztere, cyclische Verbindung schmilzt erst bei 175°.

50

Beispiel 25

Man gießt in eine Lösung von 52 g ($\frac{1}{2}$ Mol) ÄG-Urethan in Aceton unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von etwa 30° 87 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Toluylendiisocyanat.

Sobald die Zugabe beendet ist, läßt man die Mischung bei Raumtemperatur für etwa 30 bis 40 Stunden stehen. Man erhält dann eine weiße Masse, die, in der freien Luft abgenutscht und getrocknet, 104 g Polyurethan-isocyanat ergibt, das bei 120° schmilzt. Die Formel ist im vorstehenden Beispiel gegeben. Die Konzentration der Mutterlauge ermöglicht anderer-

seits, 30 g eines cyclischen Stoffes abzuschneiden, der bei 175° schmilzt und dessen Formel ebenfalls im vorliegenden Beispiel gegeben ist.

Beispiel 26

Man mischt 66,5 g ($\frac{1}{2}$ Mol) ÄG-N-Äthylurethan, 87 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Toluylendiisocyanat, 200 g Benzol und rührt kräftig bei einer Temperatur von 20 bis 25°, bis sich eine homogene Flüssigkeit bildet.

Diese Mischung wird für 48 Stunden bei normaler Temperatur stehengelassen. Es scheidet sich dann eine viskose Masse ab, die man in freier Luft ohne Er-

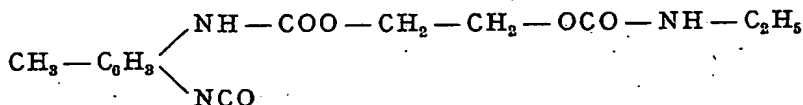
115

120

125

wärmung abnützt und trocknet. Man erhält dann 126 g eines bei 90° schmelzenden Stoffes, der aus dem

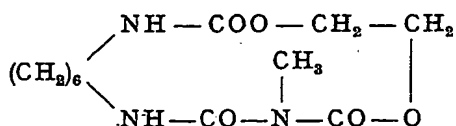
Polyurethan-isocyanat der nachstehenden Formel besteht:



Durch Destillation der Benzolmutterlauge kann man gleichzeitig 20 g eines bei 152° schmelzenden Stoffes aufnehmen, der aus dem cyclischen Derivat des vorstehenden Stoffes besteht.

Beispiel 27

Zu 59,5 g ($\frac{1}{2}$ Mol) ÄG-N-Methylurethan werden 84 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Hexamethyldiisocyanat zugegeben und 5 Stunden auf 30° und dann 15 bis 16 Stunden auf 40 bis 45° erwärmt. Man erhält so eine feste Masse, die man zerreibt und mit Methyläthylketon auswäscht. Der unlösliche Rückstand wiegt 137 g. Er schmilzt bei 134° und besteht aus dem cyclischen Derivat der Formel

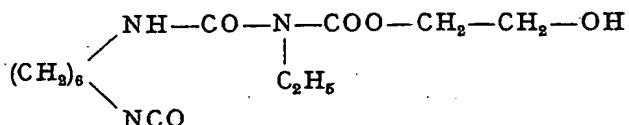


Beispiel 28

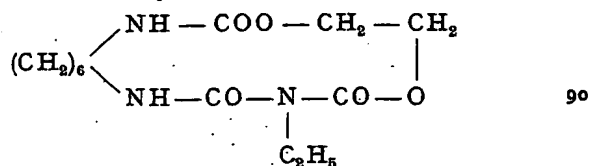
Man gibt zu einer Lösung von 66,5 g ($\frac{1}{2}$ Mol) ÄG-N-Äthylurethan in Aceton bei normaler Temperatur 84 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Hexamethyldiisocyanat.

Dann steigert man die Temperatur langsam auf 30 bis 35° und hält sie für 4 bis 5 Stunden aufrecht. Danach erhitzt man die Mischung unter Benutzung eines Rückflußkühlers für 4 bis 5 Stunden auf den Siedepunkt des Acetons. Nach Abscheidung des

Acetons durch Destillation und Auswaschen des Rückstandes mit Äther erhält man 136 g eines bei 127° schmelzenden Stoffes, der nachstehende Formel besitzt:

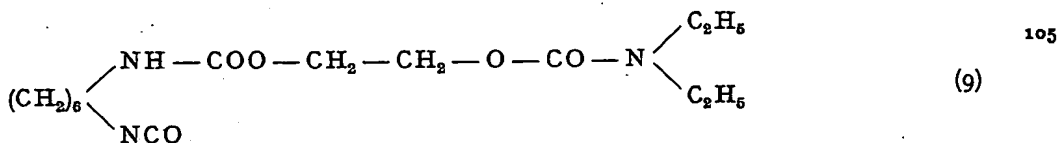


Beim Erwärmen auf 100° für 4 bis 5 Stunden bildet sich der Stoff in ein cyclisches Derivat um, das bei 142° schmilzt. Das cyclische Derivat besitzt die Formel



Beispiel 29

Man erwärmt für etwa 20 Stunden eine Mischung aus 80,5 g ($\frac{1}{2}$ Mol) ÄG-N-Diäthylurethan und 84 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Hexamethyldiisocyanat auf 30°. Man erhält dann eine sehr viskose Masse, die man nicht kristallisieren läßt. Dieser Stoff wird durch trockene Erwärmung auf eine Temperatur von etwa 100 bis 120° nicht umgewandelt. Es handelt sich um ein Polyurethan-isocyanat der Formel

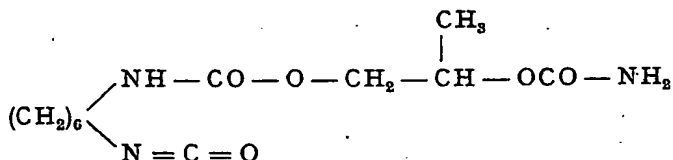


das keinen Ring bilden kann.

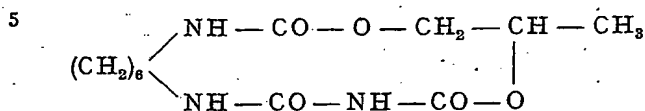
Beispiel 30

Man führt allmählich unter Umrühren während 5 bis 6 Stunden 119 g (1 Mol) 1, 2-Propylenglykolyurethan in 168 g (1 Mol) Hexamethyldiisocyanat ein, das man auf 55° erwärmt. Man beendet die Reaktion,

indem man das Produkt noch für mehrere Stunden auf 60° hält. Man erhält dann eine feste Masse, die zerrieben und mit Äther ausgewaschen wird, um die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe abzuscheiden. Man erhält so einen bei 80° schmelzenden Stoff, der aus dem Polyurethanisocyanat der nachstehenden Formel besteht:



Auf 100 bis 160° erwärmt, bildet sich diese Verbindung in ein cyclisches Polyurethan der nachstehenden Formel um:



PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung neuer Derivate von Glykolestern der Carbamidsäure (Glykolurethane), dadurch gekennzeichnet, daß Mono- oder Diisocyanate mit am Stickstoff substituierten oder nicht substituierten Glykolestern der Carbamidsäure zur Umsetzung gebracht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsstoffe Mono- oder Diisocyanate und Mono-glykol-urethan in solchen Mengenverhältnissen verwendet werden, daß die Zahl der Isocyanatgruppen mindestens gleich der Molekülzahl der Monourethane ist und die Reaktion bei Temperaturen von unter 100° durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsstoff Monoisocyanate und Glykol-alkylendiurethane in solchen Mengenverhältnissen verwendet werden, daß mindestens 2 Moleküle Monoisocyanat je Molekül Alkyl-

diurethan vorhanden sind und die Reaktion bei Temperaturen von unter 100° durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsstoffe Monoisocyanate und Alkylol-glykol-monourethane im Verhältnis von 2 Molekülen Monoisocyanat je Molekül Alkylol-urethan verwendet werden und die Reaktion bei Temperaturen von unter 100° durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsstoffe Diisocyanate und Mono-glykol-urethane im Verhältnis von 1 Molekül Diisocyanat für 2 Moleküle Monourethan verwendet werden und daß bei einer Temperatur über 100° gearbeitet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsstoffe Diisocyanate und Mono-glykol-urethane im Verhältnis von 1 Molekül Diisocyanat auf 2 Moleküle Monourethan verwendet werden und daß die Umsetzung in 2 Stufen erfolgt, wobei in der ersten Stufe mit einer niedrigeren Temperatur, unterhalb 100°, und in der zweiten Stufe über 100° gearbeitet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsstoffe Diisocyanate und Mono-glykol-urethane im Verhältnis von 1 Molekül Diisocyanat auf 1 Molekül Monourethan verwendet werden und die Arbeitstemperatur unterhalb 100° liegt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung zur Herstellung cyclischer Verbindungen bei einer Temperatur in der Größenordnung von 100 bis 120° erfolgt.